

(11)Publication number:

61-143749

(43)Date of publication of application: 01.07.1986

(51)Int.CI.

GO3C G02F 1/17 G11B 7/24

(21)Application number: 59-265222

(71)Applicant: YOSHINO KATSUMI

MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing:

18.12.1984

(72)Inventor: YOSHINO KATSUMI SUGIMOTO RYUICHI

#### (54) PHOTOFUNCTIONING ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a compsn. effectively functioning as a display or memory element by using a combination of polymer compds. one capable of generating a dopant upon irradiation of light, and doping the other polymer compd. to change its optical property. CONSTITUTION: The thin transparent conductive film layers 2, 5 are formed by attaching a conductive metal, such as Pd, to transparent glass plates 1, 6. A layer 3 of a polymer compd. capable of being decomposed or dissociated with light and releasing a dopant, such as fluoride ions, and a layer 4 of a polymer compd., such as polyethylene, capable of being doped with the dopant to change the absorption/reflection spectrum of the polymer layer are arranged, thus permitting this element to be used as a display or memory element.



## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

# @日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

# ⑫公開特許公報(A)

昭61 - 143749

@Int.Cl.4

識別記号

广内整理番号

母公開 昭和61年(1986)7月1日

G 03 C G 02 F 1/733 1/17

7/24

8205-2H

7304-2H B-8421-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

49発明の名称

G 11 B

光機能性素子

野

②特 顧

昭59-265222

23出

願 昭59(1984)12月18日

勿発 蚏 者 吉 膀美 隆

岸和田市尾生町166-3 和泉市弥生町3-1番5-202号

明 者 杉 本 個発 狸

美 勝

**岸和田市尾生町166-3** 

人 丰 の出 顋 三井東圧化学株式会社 の出 の 頣 人

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

70代 理 人 弁理士 最上 正太郎

明 杂田

1. 発明の名称

光機能性素子

2. 特許請求の範囲

少なくとも イ)透明導電性膜層、ロ)光分解 或いは光解離することによってドーパントとなり 得る化合物を含有する高分子化合物から成る層及 び ハ) ドーピングされ得る高分子化合物層の3 層から成る光機能性素子。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は光機能性素子に関する。さらに詳しく は光照射によって吸収及び/又は反射スペクトル が変化するよう構成された光機能性素子に関する。 (従来の技術)

光により比較的小さい記録材料に多くの情報を 記録する為の多くの方式、材料が検討されている。 又同様の材料を用いたディスプレイ用素子の検討 も行なわれている。又導電性商分子化合物を、そ

の高分子化合物のもつ成形性、大面積化が容易で あるなどの性質を生かし、更に電気化学的にドー ピング、脱ドーピングすることにより吸収スペク トルが変化することを利用した変色スイッチが提 案されている。(K.Yoshino 等、Japan Journal Applied Physic, Part 2, Vol.22 L 157 (1983) ) (発明が解決しようとする問題点)

従来の光機能性素子は製造法が複雑で髙価であ るという問題があり、本発明は安価で製造法の簡 便な光機能性素子を提供しようとするものである。 (問題点を解決するための手段)

本発明者らは、前記目的を達成する為に鋭意検 討した結果、特定の素子を構成することによって 光に対して応答する機能性素子が得られることを 見いだし本発明を完成した。

即ち、本発明は、

少なくとも イ)透明導電性膜層、ロ)光分解或 いは光解離することによってドーパントとなり得 る化合物を含有する髙分子化合物から成る層及び ハ)ドーピングされ得る高分子化合物層の3層か

ら成る光機能性素子である。

本発明に於て透明導電性膜層としては、導電性 の金属或いは酸化物の薄膜が使用でき、必要に応 じ導電性薄膜をコートした透明板(例えばガラス、 ポリエステルなど)も使用できる。具体的には、 金、パラジウム、酸化スズ、酸化インジウムなど の薄膜或いはそれらをガラス、ポリエステルなど の板或いはフィルムにコーティングしたものが挙 げられる。

本発明に於て、光分解或いは光解離することに よってドーパントとなり得る化合物を含有する高 分子化合物から成る層は以下のようにして作られ る。

ここで光分解することによりドーパントとなり 得る化合物としては、弗化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、週塩素酸イオン、ヘキサフルオロヒ(IV)酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン(V)酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン(V)酸イオン等のようなドーピング可能なハロゲン又はメ

得る化合物と高分子化合物を、又必要に応じて極 性化合物をロール等で混練する方法、或いはドー パントとなり得る化合物を溶解した液を高分子化 合物に含浸する方法、或いは上記二者又は三者を 溶解混合し次いで溶媒を蒸発除去する方法なが 挙げられ、それぞれ所望の形状、好ましくは薄膜 状にプレス成形、キャスト成形して用いられる。

本発明に於てドーピングされ得る高分子化合物 層を構成する高分子としては、主として導電性 合体として知られるものが挙げられ、具体的には ポリアセチレン、ポリチアジル、ポリピロール、 ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフラン、ポ リバラフェニレン、ポリバラフェニレンスルフィ ド、ポリセレノフェン、ポリバラフェニレンピニ レン、ポリバラフェニレンオキシド、ポリヘプタ ジインなどが挙げられる。

本発明に於ては、上記3層がイ)、ロ)、ハ)の順で組み合わせられる。ハ)には更にイ)の層を付けることが望まれる。即ち、好ましい素子の形状としてはイ)、ロ)、ハ)、イ)の4層構造

タルハライドを陰イオンとして有するジアリール ヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、 アリールジアゾニウム塩、或いは芳香族スルホン 化合物、ハロゲン化アルキル化合物等が挙げられる。

又高分子化合物としては、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、マイレン酸共産合体、カルボキシメチルセルロース、繊維素、ポリビニルアルコール、ポリピニルエーテル、ポリビニルピリジン、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン及びその誘導体、ニトロセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。

尚、この順層を作る当たり、その成膜性、電気 電導性を高める為にエチレンカーボネート、プロ ピレンカーボネート、フタル酸ジエステル、テト ラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、ジメチル ホルムアミド、ァーブチロラクトンなどの極性化 合物を添加しても良い。

膜層の作り方としては、上記ドーパントとなり

とすることである。

## (作用)

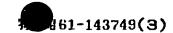
本発明の光機能性素子は光を照射することによりドーパントを生じ、それがハ)の層の高分子化合物にドーピングされることによりハ)の層の吸収スペクトルが変化し、これにより、表示素子、或いは記録素子として使用することが可能となる。又イ)、ロ)、ハ)、イ)の4層構造とすることにより両面のイ)層に電圧を印加することで脱ドーピングが生じ、光照射前の状態に戻るため、繰り返し使用が可能な素子となる。

# (実施例)

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。 実施例 1

第1図に示す構造のセルを以下に述べる方法で 作成した。

トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート 100 mg どボリアクリロニトリル 1 g をテトラヒドロフラン及びエチレンカーボネートより成る



混合溶媒に溶解した。

別に酸化スズ系の導電性披腹 2 をコートした石 英ガラス板 1 上にポリチオフェンの薄膜 3 を電気 化学的に生成させたものを用意し、このポリテスマンク法でトリフェニルスルホニウムテトを含す イングはレート及びエチレンカーボネートを含す るポリアクリロニトリルの 譲り 4 を形成しした おラス板 6 を対向電極として乗せ、 第1 図の構造のセルを作製した。この状態でセルの透過光は赤色であった。

このセルを水銀ランプ (500 W) を用いて光線から30cmの距離で光照射を行なったところセルの透過光は赤から青灰色に変化した。スペクトルを第2 図に示した。

次にこのセルの両極にポリチオフェンの薄膜 3 が陰極になるようにして1.2 Vの電圧を印加する ことにより透過光は青灰色から赤に戻った。

実施例2

オフェン薄膜を用いた以外は実施例 1 と同様にしてセルを作製した。

セルの透過光は、水銀ランプ照射により赤から 青に変化した。また、1.2 Vの電圧印加により透 過格子は青から赤に戻った。

#### 実施例 4

実施例1に於て、ポリチオフェン薄膜の代わりにポリピロールを用いた以外は実施例1と同様の方法でセルを作製した。このセルの透過光は、実施例1と同様の光照射により黄緑から青に変化した。また、1.5 Vの電圧甲値により透過光は青から黄緑に戻った。

#### (発明の効果)

本発明の光機能性素子は、製造法が簡便でしかも光に応答して吸収及び/又は反射スペクトルが変化し、而もそれが電圧の印加によって可逆的に起こるために、光記録又は光表示用素子として有効である。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明表子の一実施例を示す説明図、

ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート100 mgとポリ塩化ビニール1 gをテトラヒドロフラン及びプロピレンカーボネートより成る混合溶媒に溶解した。

別に、酸化スズ系の導電性被膜をコートしたが ラス板上にポリチオフェンの薄膜を電気化学的に 生成させたものを用意し、このポリチオフェン膜 上に上記混合溶液をキャスティングした後、もう 一枚の間様のガラス板を対向電極として乗せ、四 層構造のセルを作製した。この状態でセルの透過 光は赤色であった。

このセルを水銀ランプ (500 W) を用いて光源 から30cmの距離から光照射を行なったところセル の透過光が背に変化した。

次に、このセルの両極にポリチオフェンが陰極 となるようにして、1.2 Vの電圧を印加したとこ ろ透過光は青から赤に戻った。

実施例3.

実施例1に於て、金を蒸着した石英ガラス板を 用い、塩化第二鉄を触媒として生成させたポリチ

第2図は実施例1で光照射によって変化した吸収 スペクトルの測定結果を示すグラフである。

3 … … … … … … ドーパントとなり得る化 合物を含有するポリアク

リロニトリルの群膜

4 … … … … … … ボリチオフェンの薄膜

7 ………………光照射前の吸収スペクト

ルを示す曲線

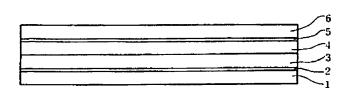
8 ………………光照射後の吸収スペクト

ルを示す曲線

特許出願人 三井東圧化学株式会社

# 図面の浄査(内容に変更なし)

第 1 図



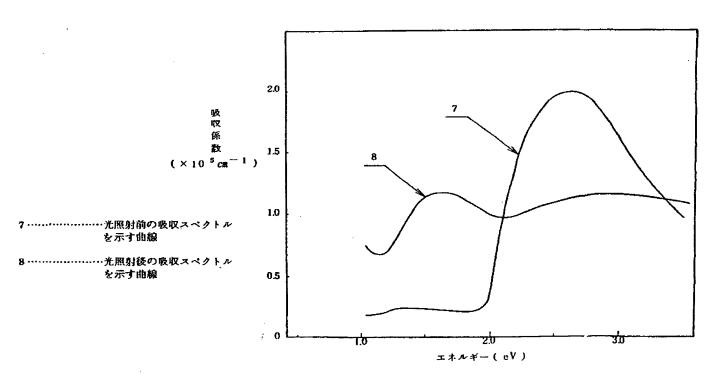
1、6………石英ガラス板

2、5………酸化スズ系の導電性被膜

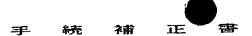
3 ·····・ドーパントとなり得る化合物を含 有するポリアクリロニトルの薄膜

4……ポリチオフエンの薄膜

第 2 図



-346-



昭和60年04月02日

# 蜂炸庁長官 志 智 学 觀

- 事件の表示
  昭和59年特許願第265223号
- 発明の名称
  光機能性素子
- 3. 補正をする者
  事件との関係 特許出頭人
  住所 大阪府岸和田市尾生町166-3
  氏名 吉 野 勝 美 (外1名)

氏名 (7524) 最上正太郎

- 5. 補正命令の日付 昭和60年03月26日 (発送日)
- 6. 補正の対象図面
- 7. 補正の内容 顧書に最初に添付した図面の浄音・別紙のとおり (内容に変更なし)

CAPPER STANDARD TO THE BEST OF

THIS PAGE BLANK (USPTO)